

خوردگی در صنایع نفت و پتروشیمی

خوردگی همیشه قسمتی اجتناب ناپذیر در تصفیه نفت و عملیات پتروشیمی بوده است. هر چند قسمت عمده ای از این مشکلات به عوامل دیگری نسبت داده می شوند که یک تعداد بیشماری از آنها به جنبه های مختلف خوردگی بستگی دارد. در واقع مشکلات خوردگی هزینه های عملیاتی و نگهداری نفت را بالا می برد. وقفه های برنامه ریزی شده به منظور تعمیر خرابی های خوردگی موجود در لوله کشی و تجهیزات می تواند هزینه های بالایی را به همراه داشته باشد. و هر عملی که بتواند ایمنی روند کار را بالا ببرد بسیار مفید واقع خواهد شد. نسبت بالای مشکلات خوردگی به این وقفه ها بستگی دارد. هنگامیکه دستگاهها به منظور نظارت و تعمیر در فضای آزاد باز می شود به سطح فلزی آن در هوا و رطوبت دچار خوردگی می شود. این مسئله باعث وجود حفره و شکستگی در سطح آن می شود مگر اینکه از بروز چنین مسائلی جلوگیری کنیم. هنگامیکه قطعات دستگاه در طی این وقفه ها شکسته می شوند، سطح آن با فرورفتگی آب دچار خوردگی می شود.

در بیشتر مواقع، تصفیه نفت و عملیات پتروشیمی با سوختن جریانات هیدروکربن، گازهای قابل اشتعال و بسیار سمی، اسیدهای بسیار قوی که اغلب در فشار و دمای بالا هستند؛ همراه می باشد. با وجود فلزات و آلیاژهای بسیار زیاد، تنها تعداد بسیار کمی از آنها می توانند در ساختمان دستگاه و لوله کشی آن بکار روند. این فلزات شامل فولادهای کربنی، چدنهای ریخته گری - فولادهای کم آلیاژ - فولادهای زنگ نزن، آلومینیوم، مس، نیکل، تیتانیوم و آلیاژهایشان می باشد. این مواد باید در روند آماده سازی تصفیه و عملیات پتروشیمی مورد بررسی و انتخاب و استعمال قرار بگیرند. بعلاوه، اطلاعات خاص در خصوص خواص مکانیکی، ترک‌های خوردگی، کنترل خوردگی فراهم خواهد شد.

«انتخاب مواد»

انتخاب مواد در این ساختار نقش مهمی را در زمینه های اقتصادی و اعتبار و تضمین بخش های تصفیه و عملیات پتروشیمی ایفا می کند. به همین دلیل، انتخاب مواد باید بسیار دقیق صورت گیرد. یک ماده باید چندین مورد خطاری را قبل از مردود شدن در انتخاب فراهم

آورد. از بکار بردن موادی که خود به خود شکسته شوند یا موادی که تحت خوردگی SCC قرار می‌گیرند می‌بایست اجتناب شود. همچنین موادی که دچار خوردگی یکپارچه می‌شوند با موادی که دچار خوردگی حفره‌ای می‌شوند. تأثیر محیط در خواص مکانیکی یک ماده می‌تواند مهم واقع شود. شرایط موجود می‌تواند یک فلز مغتول شدنی را به یک فلز شکننده که در اثر گرما از بین می‌رود تبدیل کند.

یک ماده نباید تنها برای شرایط عادی مناسب باشد. بلکه باید در شرایط ناپایدار و در مواجهه با شروع کار، قطع کار و شرایط اضطراری مفید واقع شود. اغلب در مواجهه با چنین شرایطی است که زوال و خرابی روبرو می‌شویم.

از نگرانی‌های موجود، رویارویی و چگونگی عملکرد دستگاهها در مقابل احتراق می‌باشد. مواجهه غیرقابل انتظار در مقابل دماهای بسیار بالا می‌تواند باعث وجود ویژگی‌های مکانیکی شود که می‌تواند مسائل زیانبخش را به همراه داشته باشد. هرچند تمام موارد احتیاطی و ایمنی می‌تواند احتراق را به حداقل برساند. مهندسين

مسئول انتخاب موادی می باشند که بتوانند در مواجهه با احتراق به درستی عمل نمایند. این مورد کاربرد فلزاتی را که نقطه ذوب پایینی دارند یا ممکن است بر اثر احتراق از بین بروند را محدود می کند. در خصوص لوله کشی و تجهیزسازی پالایشگاهها مجبور به استفاده از جریانات هیدروکربن می باشیم، از سوی دیگر نیاز به مقاومت در برابر احتراق در آب سرد و سیستم هوایی در آنجا در نظر گرفته نشده است، هرچند عملیات پتروشیمی ممکن است شامل برخی از مراحل باشند که اصلاً خطرات و اشتعال زا نمی باشد ولی باید تمام تجهیزات در مقابل احتراق مقاوم باشند. فقدان قوانین مقاومت در برابر احتراق استفاده از ترکیبات پلاستیکی را رد می کند با این حال که این مواد در مقابل خوردگی بسیار مقاوم می باشند. بعلاوه ترکیبات پلاستیکی ممکن است در حین وقفه ها خراب شوند: این ماده به منظور ترکیبات آزاد باقیمانده هیدروکربن و بخار قبل از عملیات نگهداری و بررسی مورد نیاز واقع می شود. آخرین مرحله در انتخاب مواد یک مرور تکنیکهای کنترل خوردگی که انتخاب شده، می باشد. یک تضمین کلی که یک دستگاه برای ایجاد

اعتبار فراهم می کند، باید وجود داشته باشد. این شرایط شامل شروع کار، وقفه در انجام کار، حالت تعلیق و حالت اضطراری در کار می باشد.

«مواد اصلی»

معیار انتخاب مواد برای یک تعداد از ترکیبات آهنی و آلیاژهای غیرآهنی در تصفیه نفت و کاربردهای پتروشیمی مورد استفاده واقع می شود.

فولادهای کربنی و کم آلیاژ:

فولادهای کربنی دست کم در ۸۰ درصد از ترکیبات مصرفی در تصفیه ها و تجهیزات پتروشیمی، مورد استفاده واقع می شود، زیرا که بسیار کم هزینه، قابل دسترس و قابل ساخت می باشد. اگر شرایط تغییر کند بعنوان مثال روند دمایی می تواند کاهش یابد، جریانات هیدروکربن خاموش شده اند. تزریق مواد اضافی به منظور کم کردن مشکلات خوردگی با فولادهای کربنی بکار می روند. در تصفیه ها، برج های جزء به جزء استوانه جداکننده، لایه

های مبادله گرما، مخازن انباری و لوله کشی ها بکار می رود. تمام ساختارها از فولاد کربنی، ساخته شده اند. فولادهای کربن-مولیبدن مثلاً C-0.5MO می تواند در برخی کاربردها مثلاً در دمای بین ۴۲۵ و ۵۴۰ درجه سانتیگراد جایگزین فولادهای کربنی باشند. و این مسئله به دلیل اینکه فلز C-0.5MO دارای مقاومت بهتری نسبت به فولاد کربنی در دمای بالا است، اتفاق می افتد. این مورد در مخازن راکتوری، استوانه های جداکننده و لوله کشی در مراحل شامل هیدروژن در دمای بالای ۲۶۰ درجه سانتیگراد استفاده می شود. اخیراً، سؤالاتی راجع به تأثیر طولانی مدت هیدروژن در معرض فلز C-0.5MO مطرح می شود. در نتیجه فولادهای کم آلیاژ، در مراحل ساخت ترجیح داده می شوند.

فولادهای کم آلیاژ برای صنایع نفتی فولادهای MO-Cr دار حاوی کمتر از ۱۰ درصد Cr می باشد. این فلزات دارای مقاومت خوبی نسبت به انواع خوردگی در دمای بالا و حمله هیدروژن می باشد. به منظور بالا بردن مقاومت در برابر شکستگی، فلزاتی با آلیاژ کم مورد استفاده واقع می شوند. در مخازن راکتور تصفیه که در فشار

و دمای بالا عمل می کند، فلز 2.25Cr MO مورد استفاده واقع می شود. به منظور بالا بردن مقاومت در برابر خوردگی، اغلب با فولادهای ضدزنگ پوشیده می شوند. یکی دیگر از کاربردهای فولادهای کم آلیاژ در تونل ها کوره، پوسته های مبادله گرما، لوله کشی و استوانه جداکننده می باشد.

فولادهای ضدزنگ در عملیات پتروشیمی بکار می روند و دلیل انتخاب آنها خاصیت طبیعی خوردگی کاتالیزورها و حلال هایی است که اغلب مورد استفاده واقع می شوند. در پالایشگاه، فلزات ضد زنگ کاربرد محدودی دارند، این فلزات حاوی خوردگی سولفیدک در دمای بالا و دیگر انواع خطرات احتمالی در دمای بالا می باشد.

بیشتر فلزات ضد زنگ در حضور کلریدها حفر می شوند. فلزات ضد زنگ و سخت مثل نوع (s41000) ۴۱۰ می باشند باید بعد از ذوب شدن گرم نگه داشته شوند. این کار برای جلوگیری از شکستگی در اثر فشار هیدروژن و در نتیجه فشار سولفید هیدروژن در محیط انجام می گیرد.

کاربرد معمولی آن در ترکیبات پمپی، سریع کننده ها، تمیز کردن سوپاپ، پره های توربین و سوپاپ کوره و دیگر ترکیبات کوره ای در برج های تفکیک کننده می باشد. وجود تنوع کربن پایین در نوع ۴۱۰ فلز باعث می شود که در لوله کشی از آن استفاده شود. اغلب در ترکیبات آهن دار مثل نوع ۴۰۵ در فشارهای هیدروژنی استفاده می شوند و بهتر است از نوع ۴۱۰ در لوله کشی استفاده شود. فولاد ضدزنگ استنیت مثل نوع ۳۰۴ یا ۳۱۶ بسیار مقاوم هستند اما در معرض کلریدها قرار می گیرند. این مورد در لوله کشی و ترکیبات کوره ای در برج های تفکیک کننده بکار می روند که شامل: لوله کشی، لوله های مبادله گرما، پوشش راکتوری لوله ها؛ ترکیبات متنوع در کمپرسور، توربین ها، پمپ ها، سوپاپ ها می باشند.

چدن ریخته گری:

چدن ریخته گری به علت استحکام پایین و ترد بودن معمولاً در مخازن تحت فشار برای نگهداری هیدروکربن قابل اشتعال بکار نمی رود. نکته مهم در آن، پمپ و ترکیبات سوپاپی، دفع کننده ها،

جریانات سریع و ثابت کننده ها که باعث سختی آهن و پایین آوردن سرعت خوردگی می باشد. چدن ریخته گری با سیلیکون بالا (۱۴٪ Si) مقاوم در برابر خوردگی می باشد زیرا وجود یک لایه از اکسید سیلیکون مانع بروز آن می شود. حفاری های معمولی و عملیات پتروشیمی شامل سوپاپ و ترکیبات پمپ می باشند. چدن ریخته گری نیکل بالا (۱۳٪-۳۶٪ Ni و $Cr > ۶\%$) دارای مقاومت خوردگی و مقاومت به دمای بالای عالی می باشد زیرا علت آن وجود محتویات آلیاژی می باشد. استفاده های معمولی آن در ترکیبات سوپاپی، پمپی، عایق های تعدیل و فشرده کننده ها می باشد.

مس و آلیاژ های آلومینیم:

کاربرد مس و آلیاژ آلومینیم بدلیل استحکام کم آن در دمای پایین $۲۶۰^{\circ}C$ محدود شده است تیپهای آلیاژ مس (۴۴۳۰۰ C) بطور گسترده ای در سردکننده های بسیار قوی در حفر استفاده می شوند. در این شرایط تراکم سولفید هیدروژن و آمونیاک موجود می باشد. ممکن است خوردگی حفره ای و یا SCC صورت پذیرد. که پیشنهاد می شود در این صورت از فولادهای کربنی به همراه

(C ۴۴۳۰۰) در مبدل‌های حرارتی استفاده شود. معلوم شده لوله‌های آلومینیم در مقابل خوردگی سولفید آبی بسیار مقاوم است. خوردگی در لوله‌کشی و سوخت همیشه یک مشکل جدی بوده است و به جز این کاربرد محدود در بسیاری از پالایشگاه‌ها از لوله‌های آلومینیم استفاده می‌شود. آلومینیم در برج‌های خلاء نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد. آلومینیم در برابر خوردگی اسید نفتنیک نیز مقاوم می‌باشد.

آلومینیم در پوشش‌های آلومینایزینگ نیز مورد استفاده واقع می‌شود و از فولادهای کم‌آلیاژ در مقابل خوردگی سولفیدی در دمای بالا محافظت می‌کند.

آلیاژهای نیکل:

آلیاژهای نیکل در برابر اسیدهای سولفوریک و اسید هیدروکلریک، اسید هیدروفلدربیک و حلال‌های بسیار قوی مقاوم می‌باشد. وجود این اسیدها در حفاری موجب ایجاد خوردگی و مشکل جدی می‌شده است.

در صورتیکه مقدار نیکل به ۳۰ درصد افزایش یابد، آلیاژها بسیار سخت می‌شوند و مقاوم به خوردگی کلرایدی و SCC می‌گردد. نیکل همچنین به بسیاری از آلیاژها شکل می‌دهد اما آلیاژ نیکل در مجاورت گازهای محتوی سولفور در دماهای بسیار بالا آسیب می‌بیند. آلیاژ نوع ۴۰۰ (No ۴۴۰۰) در تجهیزات فلزی برای جلوگیری از خوردگی مورد استفاده واقع می‌شود. به همین دلیل لوله‌هایی با این نوع آلیاژ در مواردی که ممکن است شکننده باشند بکار می‌رود. آلیاژ نوع (No ۴۴۰۰) ۴۰۰ همچنین به منظور مقابله با خوردگی اسید هیدروفلوریک مورد استفاده واقع می‌شود. آلیاژ منحنی شده نیکل حاوی آلیاژ نوع (No ۶۶۲۵) ۶۲۵ و ۸۲۵ می‌باشد که در پایین آوردن خوردگی اسید فرنینویک در رأس توده مشتعل بکار می‌رود. آلیاژ (N ۱۰۶۶۵) B-2 در استفاده از اسید هیدروکلریک در غلظت و دمای بالا مورد استفاده واقع می‌شود. اما وجود نمکهای اسید، باعث آسیب به آن می‌شود. آلیاژ نوع (N ۱۰۶۶۵) B-2 و (N ۱۰۰۰۲) C-4 و آلیاژ C-278 (N ۱۰۲۷۶) در

برابر اسید سولفوریک C دمای 95°C مقاوم می باشد. هرچند این آلیاژها در مصارف خاص برای مقابله با خوردگی استفاده می شوند.

تیتانیوم:

تیتانیوم به تازگی در صنعت حفاری استفاده می شود ولی به طور قابل توجهی در مراحل پتروشیمی مورد استفاده قرار می گرفته است. تیتانیوم فلزی مقاوم در دمای بالا نمی باشد. در جو و گاز خنثی ذوب و بریده می شود. این کار برای جلوگیری از شکنندگی انجام می پذیرد. استفاده تیتانیوم در تصفیه نفت و عملیات پتروشیمی در دمای پایین 260°C محدود می شود. اگر هیدروژن در محیط وجود داشته باشد، دما نباید از 175°C تجاوز کند. تیتانیوم در بسیاری از مراحل انجام کار مقاوم می باشد. لوله های ساخته شده با تیتانیوم گرید ۲ (R50400) در سردکننده ها و بخش های حفاری برای جلوگیری از خوردگی استفاده می شود. این لوله ها تحت رسوب اسیدها، زنگ می زند. لوله های تیتانیوم در سردکردن آب دریا و آبهای شور مزه مورد استفاده واقع می شود، هنگامیکه خوردگی تیتانیوم مشکل اصلی باشد، تیتانیوم گرید ۱۲

(R۵۳۴۰۰) به همراه نیکل و مولی بونیرم باید استفاده شود.

آنادایزینگ و اکسیداسیون دمای بالا در تیتانیوم گرید ۲ (R۵۰۴۰۰)

بیانگر مفید واقع شدن این فلز در مقابل خوردگی می باشد.

خوردگی

به طور عملی، خوردگی در پالایشگاه و کارخانه پتروشیمی را می

توان به خوردگی دمای پایین و خوردگی دمای بالا تقسیم بندی

کرد. خوردگی دمای پایین در حرارت زیر 26.0°C (50.0°F) در

حضور آب صورت می گیرد. فولاد کربن دار می تواند به عنوان

پایه جریان هیدروکربن در این محدوده حرارتی استفاده شود بجز

وقتی که خوردگی آب با آلودگی غیر آلی از قبیل کلرید هیدروژن

یا سولفید شدن باشد، که استفاده انتخابی از آلیاژهای مقاومتر لازم

است. خوردگی صنایع نفتی در مجاورت کاستیکها (NaOH, KOH)

از این دسته می باشند.

خوردگی دمای بالا در حرارت بالای 26.0°C صورت می گیرد.

وجود آب ضروری نیست، زیرا خوردگی توسط واکنش مستقیم فلز

و محیط صورت می گیرد.

کاستیک و سود سوزآور

هیدروکسید سدیم در تصفیه خانه های پتروشیمی و پالایشگاهها به عنوان خنثی کننده اجزاء اسیدی کاربرد وسیعی دارد. در دمای محیط تحت شرایط خشک، هیدروکسید سدیم را می توان در تجهیزات فولاد کربنی بدست آورد. فولاد کربنی برای مخلوطهای سود سوزآور بین ۵۰ و ۸۰ سانتی گراد نیز خوب عمل کرده و این میزان وابسته به غلظت است. در دمایی بالاتر از این دما و زیر ۹۵°C فولاد کربن داری را می توان استفاده کرد در برابر گرما قرار گیرد و در جوشکاری آن از SCC جلوگیری شود. فولادهای ضد زنگ آستنیتی مثل ۳۰۴ را می توان تا دمای تقریباً ۱۲۰°C استفاده کرد در حالیکه آلیاژهای نیکلی در دمای بالاتر استفاده می شوند.

خوردگی شدید خطوط انتقال نفت خام که در اثر جریان تزریق سود سوزآور است در بخشهای تقطیر نفت خام پدید می آید و زمانی است که محلول ۴۰ درصدی سود سوزآور به نفت خام نمک زدایی شده و گرم تزریق شود تا کلرید هیدروژن باقیمانده را

خنثی کند. رقیق کردن سود سوزآور با آب و شکل دادن محلول ۳ درصدی برای حل کردن این مشکل مفید است./ با انتشار دادن خوب محلول رقیق شده در نفت خام گرم از جمع آوری شدن گویچه های سود سوزآور جلوگیری می شود که در انتهای خط انتقال جمع آوری می شود. اگر سود سوزآور در نزدیکی خط انتقال تزریق شود می تواند حمله شدیدی را باعث شود و در زانویی خط انتقال سوراخ پدید آورد.

موقعیت های غیرمعمول وجود دارد که خوردگی سود سوزآور با آن مواجه می شود. به عنوان مثال، اثراتی از سود سوزآور می تواند در آب تأمین شده دیگر بخار غلیظ شود و خوردگی را پدید آورد. این حالت در بویلرها «دیگ بخار» بین شرایط خشک و تر رخ می دهد. در برخی از فرآیندهای پتروشیمی، gauge سود سوزآور تحت رسوبات تبادل کننده های گرمایی یافت می شود و با گرما و شکل گیری بخار زدوده می شود. به عنوان مثال، تبادل کننده های گرمایی برای گاز کراک در بخشهای اتیلن بسیار آسیب پذیر می شود. اگر رسوبات در انتهای لوله انباشته شوند. تأمین کننده های

آب دیگ بخار این رسوبات را پخش می کند و سپس تبخیر می شوند، اما این عامل باعث می شود سود سوزآور در مایع تجمع

کند و بر جای بماند. مقدار سود سوزآور در

چنین دام مایعی می تواند به چندین درصد برسد که به اندازه کافی

برای تخریب کردن اکسید آهن محافظ کافی است و بنابراین

خوردگی شدیدی را باعث می شود.